

Use of new and known N-acylated pyroglutamic acid derivs. - as activator for inorganic peroxy cpds., in bleaching, washing, cleaning and disinfecting compsns.

Patent Number : DE4338922

International patents classification : C11D-003/39 A01N-059/00 A61L-002/16 C07D-207/27 C07D-207/28 C07D-207/29

**• Abstract :**

**• Abstract :** DE4338922 A N-Nonanoyl-pyroglutamic acid and its alkali salts are new. Also claimed is the use of N-acylpyroglutamic acid derivs. of formula (I) or (II) as activators for inorganic peroxy cpds. in aq. systems, esp. in bleaching, cleaning, washing and disinfecting liquors. R1 = H, 1-4C alkyl, alkali metal or NH4; R2 = 1-11C satd. or olefinically unsatd. hydrocarbon gp., (where the longest chain is opt. broken by ether bridge(s), (opt. substd. by 1 or 2 COOH, 1-3C alkoxy, -N(1-3C)alkyl)3+Cl- or opt. mono- or di-R-subst. Ph) or opt. mono- or di-substd.-R-Ph, or a gp. of formula (a); R = 1-4C alkyl, COOH, -SO2H, CN, -N(1-3C alkyl)3+Cl- or NO2; n = 2-12. ADVANTAGE - (I) has activator activity equal to that of EDTA on cotton soiled with tea, coffee, red wine, curry, tomato ketchup or clay, and better activity when the soil was tomato. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4338922 A1 19950518 DW1995-25 C11D-  
003/39 10p \* AP: 1993DE-4338922 19931115

**• Patentee & Inventor(s) :**

• Patentee & Inventor  
Patent assignee : (DEGS ) DEGUSSA AG  
Inventor(s) : DEL GROSSO M; THIELE G

003/39 top A1 1995-26  
WQ9514075 A1 19950526 DW1995-26 C11D-003/39

AP: 1994WO-EP02569 19940803  
EP-729503 A1 19960904 DW1996-40 C11D-003/39 Ger FD:  
1994EP 0026143 19940803; 1994WO-

Based on WO9514075 AP: 1994EP-0920  
EP02569 19940803 DSR: DE FR GB IT  
1993DE 4338922 19931115

Priority n° : 1993DE-  
6 - and countries : A

Covered countries : 4  
Publications count : 3

Cited patents : EP-135444; EP-399584; EP-427224 1.Jnl.Ref

- **Accession codes**:

Accession N° : 1995-186717 [25]

Accession: Sec. Acc. n° CPI : C1995-086772

Sec. Acc. n° non-CPI : N1995-146201

- Derwent codes :

Manual code : CPI: D09-A01A D11-B01D  
E06-D16 E07-D03

Derwent Classes : D22 D25 E13 P34  
Compound Numbers : 9525-A5801-U  
9525-A5802 N 9525-A5802-U

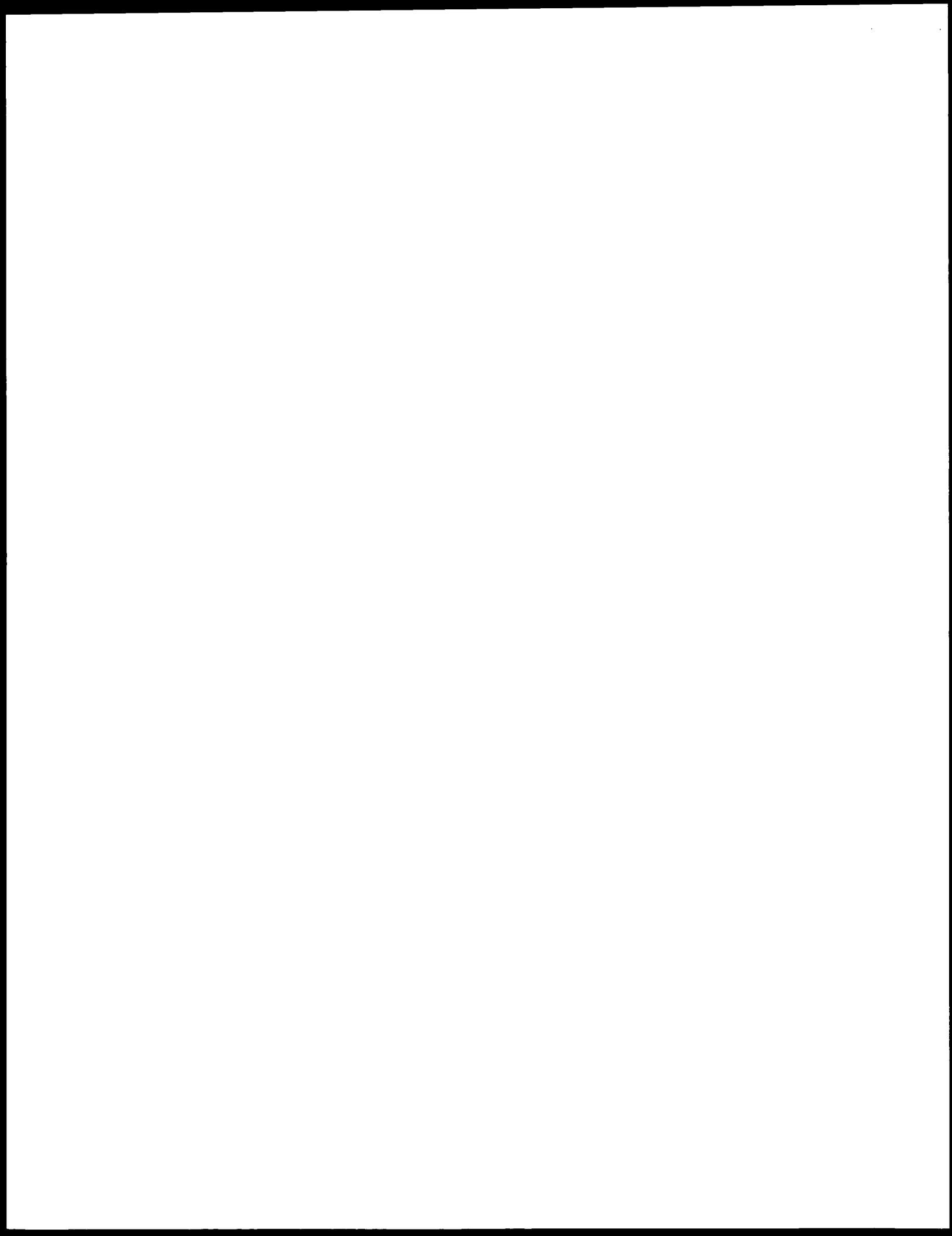
- **Update codes :**

Basic update code :1995-25

Equiv. update code :1995-26

Others :  
Image Copyright

Derwent 2002





(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  C11D 3/39		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14075  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1995 (26.05.95)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02569</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 1994 (03.08.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 38 922.8 15. November 1993 (15.11.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Georg [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 34, D-63452 Hanau (DE). DEL GROSSO, Michael [DE/DE]; Waldstrasse 23, D-63579 Freigericht (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: ACTIVATORS FOR INORGANIC PEROXY COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: AKTIVATOREN FÜR ANORGANISCHE PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns the use of N-acylated pyroglutamic acid derivatives of the formula (I ou II), in which R<sup>1</sup> is preferably H or Na and R<sup>2</sup> is an optionally substituted aliphatic or aromatic hydrocarbon group, preferably a straight-chain alkyl group, as activators for inorganic peroxy compounds in aqueous systems, in particular for low-temperature bleaches. The invention also concerns bleaching, washing, cleaning and disinfecting agents containing such activators. The bleaching power of the compounds identified as activators is at least equivalent to that of tetraacetyl ethylenediamine (TAED) and exceeds it in some cases.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I) oder (II), worin R<sup>1</sup> bevorzugt H oder Na und R<sup>2</sup> ein aliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein linearer Alkylrest ist, als Aktivator für anorganische Persauerstoffverbindungen in wässrigen Systemen, insbesondere für die Niedrigtemperaturbleiche. Die Erfindung betrifft ferner solche Aktivatoren enthaltende Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Die als Aktivatoren erkannten Verbindungen reichen bezüglich ihrer Bleichleistung an das Niveau des TAED heran und übertreffen dieses in einigen Fällen.</p>			
<span style="margin-left: 20px;">(I)</span> <span style="margin-left: 20px;">(II)</span>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen****Beschreibung**

- 5 Die Erfindung richtet sich auf die Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen, wie insbesondere Wasserstoffperoxid und Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen. Die Erfindung richtet sich ferner auf  
10 Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche diese Aktivatoren enthalten.

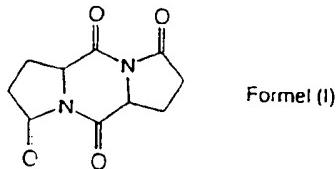
Anorganische Persauerstoffverbindungen werden als Oxidationsmittel in Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt, um die Wirkung derartiger  
15 Mittel zu verbessern. Als Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und solche Stoffe zum Einsatz, welche in wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen, wie Perborate und Percarbonate. Die Wirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen hängt außer vom pH-  
20 Wert maßgeblich von der Temperatur ab. Während bei Temperaturen oberhalb etwa 80 °C eine gute Wirkung erzielt wird, ist bei der Verwendung der genannten anorganischen Persauerstoffverbindungen bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere bei 60 °C oder 40 °C oder darunter, die  
25 Mitverwendung sogenannter Aktivatoren erforderlich. Bei den Aktivatoren handelt es sich überwiegend um N-Acyl- oder O-Acylverbindungen. In wäßriger Phase bilden sich aus den anorganischen Persauerstoffverbindungen und den Aktivatoren Percarbonatsäuren, welche ein höheres Oxidationspotential als  
30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dieses freisetzende Verbindungen aufweisen und daher auch im Niedertemperaturbereich eine gute Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionswirkung entfalten.

Unter den N-Acylverbindungen sind zahlreiche Stoffklassen als Aktivatoren vorgeschlagen worden, darunter: N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), N,N,N',N'-Tetraacetyl-glykouril (TAGU), N,N'-Di(alkoxycarbonyl)-hydantoine (US 5 3,928,223), N-Mono- und N,N'-Di(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>) alkanoyl-hydantoine (DE-A 14 67 582 und DE-C 19 49 561), N-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>) Alkyloxycarbonylsuccinimide (US 3,928,223) und N,N'-Diacyl-2,5-diketopiperazine (DE-A 20 38 106). Trotz dieser Vielfalt konnte sich im Markt von den N-Acylverbindungen im 10 wesentlichen nur TAED durchsetzen. Sowohl beim TAED als auch bei etlichen anderen N-Acylverbindungen werden nicht alle Acylgruppen in die entsprechenden Percarbonsäuren überführt - aus TAED entstehen maximal 2 Mol Peressigsäure.

In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an Wasch-, Bleich-, 15 Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für den Niedertemperaturbereich besteht auch ein Interesse an weiteren Aktivatoren auf der Basis von N-Acylverbindungen, welche im wesentlichen an das Eigenschaftsbild des TAED heranreichen und/oder dieses in dem einen oder anderen 20 Punkt übertreffen. Die Aktivatoren sollten nach Möglichkeit aus leicht verfügbaren und biologisch abbaubaren Rohstoffen zugänglich sein.

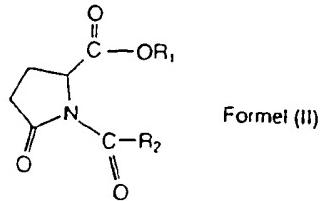
Gefunden wurde, daß sich N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate der Formel (I)

25



oder allgemeinen Formel (II)

30



worin bedeuten:

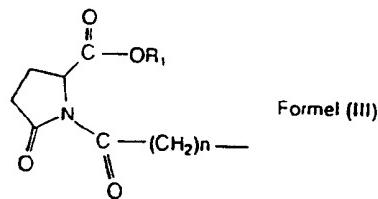
R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

5 R<sup>2</sup> linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe 10 Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann,

15 oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Carboxy, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> oder -NO<sub>2</sub> sein können,

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

20



25 wobei R<sup>1</sup> die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wässrigen Systemen, insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und Desinfektionsflotten, gut verwenden lassen.

30 Bei der bevorzugten Verbindung gemäß Formel (I), welche in Form ihrer Diastereomeren vorliegen kann, handelt es sich um Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], das auch als Tetrahydro-dipyrrolo[1,2-a; 1',2'-d]pyrazin-3,5,8,10-tetraon bezeichnet wird. Die Verbindung gemäß Formel (I)

ist bekannt - GB 1 068 814 und J. Amer. Chem. Soc. (1952), Vol. 74, 2859-2864 - sie war bisher aber nicht als Aktivator bekannt. Die Verbindung (I), welche in einfacher Weise aus racemischer oder optisch aktiver

- 5 Pyroglutaminsäure und Essigsäureanhydrid erhältlich ist, kann sowohl als N-acyliertes Pyrrolidon als auch als N-acyliertes Diketopiperazin aufgefaßt werden. Die optisch aktive Ausgangsverbindung L-Pyroglutaminsäure ist leicht aus auf fermentativem Wege erhältlicher L-Glutaminsäure  
10 zugänglich.

Überraschenderweise erwies sich das N-acylierte Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I) als sehr wirksamer Aktivator: Im Mittel über sechs Testanschmutzungen auf Baumwolle (angeschmutzt mit Tee, Kaffee, Rotwein, Curry,  
15 Tomatenketchup und Lehm) reicht die Bleichwirksamkeit dieses Aktivators an diejenige des TAED's heran und übertrifft diese bei Anschmutzungen wie Tomate deutlich.

Als Aktivator verwendbare N-acylierte racemische oder optisch aktive Pyroglutaminsäurederivate der allgemeinen  
20 Formeln (II) und (III) sind durch Acylierung von DL-, L- oder D-Pyroglutaminsäure mit einem Acylhalogenid oder Carbonsäureanhydrid in an sich bekannter Weise erhältlich. Einige der erfindungsgemäß als Aktivator verwendbaren N-Acylpyroglutaminsäuren, wie N-Acetylpyroglutaminsäure,  
25 waren zwar bekannt- Chem. Pharm. Bull 29(9), 2699-2701 (1981) - nicht jedoch deren Verwendbarkeit als Aktivatoren. Bisher nicht beschriebene Verbindungen der Formel (II), wie N-Hexanoyl-, N-Heptanoyl, N-Octanoyl und N-Nonanoylpyroglutaminsäure, und unter die Formel (III)  
30 fallende Verbindungen, wie N,N'-Dodecan-1,12-dioyl-di-2-pyrrolidon-5-carbonsäure, aus welcher in Gegenwart von Wasserstoffperoxid die als besonders bleichwirksam bekannte Diperoxydodecanidisäure in situ gebildet wird, lassen sich in analoger Weise wie die vorbekannten Stoffe aus  
35 Pyroglutaminsäure und den Säurehalogeniden der

- Monocarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß Formel (II)) beziehungsweise  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß Formel (III)) herstellen. Aktivatoren gemäß Formel (II) erwiesen sich, obgleich pro Mol nur ein Mol Persäure gebildet werden kann, als überraschend wirksam: Bei gewichtsgleichem Einsatz ist die Bleichwirkung dieser Aktivatoren bei der 60 °C-Wäsche vergleichbar mit derjenigen von TAED.
- Bei den Aktivatoren gemäß Formel (II) bzw. (III) bedeutet der Rest R<sup>1</sup> H, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl oder in Form des Kations Li, Na, K oder NH<sub>4</sub>. Bevorzugt werden Stoffe mit R<sup>1</sup> gleich H oder Alkalimetall, insbesondere Na. Im Prinzip kann R<sup>1</sup> auch für ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls stehen, solche Stoffe werden aber nicht bevorzugt, um den an sich unerwünschten Gehalt an Erdalkaliionen in den Wasch- und Bleichfritten nicht zu erhöhen. Ausgehend von Pyroglutaminsäure oder Pyroglutamaten zur Herstellung der Aktivatoren gelangt man unmittelbar zu Stoffen mit der bevorzugten Bedeutung für R<sup>1</sup>. Durch Überführung von R<sup>1</sup> gleich H in R<sup>1</sup> gleich Na kann die Löslichkeit von Verbindungen der Formel (II) erhöht werden, was insbesondere zweckmäßig ist, wenn R<sup>2</sup> ein für einen längeren Kohlenwasserstoffrest, Benzyl oder Phenyl steht.
- Die Bedeutung für R<sup>2</sup> kann, wie schon ausgeführt, sehr unterschiedlich sein. Besonders zweckmäßig steht R<sup>2</sup> für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 11 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Undecyl. Olefinische Kohlenwasserstoffreste, wie Vinyl, Allyl, Propen-2-yl, sind möglich, werden aber weniger bevorzugt. Die Zahl und Größe der Substituenten am Kohlenwasserstoffrest wird im allgemeinen niedrig gehalten, um das Molekulargewicht der resultierenden Percarbonsäure zu begrenzen. Als aromatischer Rest R<sup>2</sup> wird außer Phenyl

substituiertes Phenyl mit vorzugsweise einer oder zwei Carboxy- oder Sulfogruppen bevorzugt.

Verbindungen vom Formeltyp (III) sind neu. Besonders zweckmäßig steht n für 2, 3, 4 und 10. Die zur Herstellung dieser Verbindungen erforderlichen Dicarbonsäuren, nämlich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Dodecandisäure, deren Dichloride mit 2 Mol Pyroglutaminsäure unter Bildung von (III) umgesetzt werden, sind leicht verfügbar. R<sup>1</sup> ist auch bei den Stoffen der Formel (III) vorzugsweise Wasserstoff oder Natrium.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Aktivierung anorganischer Persauerstoffverbindungen, insbesondere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und solche Verbindungen, welche in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzen. Hervorzuheben sind Perborate, insbesondere Natriumperborat-monohydrat, Natriumperborat-tetrahydrat, superoxidiertes Natriumperborat, und Natriumpercarbonat (2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Einsetzbar sind auch Perphosphate, Persilikate und Persulfate. Bei der Aktivierung können auch mehrere anorganische Perverbindingen zugegen sein.

Bei der Verwendung werden anorganische Persauerstoffverbindungen und Aktivatoren in einem Verhältnis von 1 Mol Aktivsauerstoff zu 0,05 bis 1 Mol, vorzugsweise 1 zu 0,1 bis 0,5 Mol Aktivator eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren können zur Aktivierung in reiner Form oder mit Hilfsstoffen, wie Granulierhilfsmitteln, Stabilisatoren, pH-regulierenden Stoffen, eingesetzt werden; geeignete Zugabeformen sind Pulver, Pasten, Tabletten, Granulate oder umhüllte Granulate.

Je nach Verwendungszweck können die Aktivatoren und anorganischen Persauerstoffverbindungen außer in rein wäßriger Phase auch in wäßrig-organischer Phase zum Einsatz

kommen. Ein rein wäßriges Milieu liegt bei den üblichen Wasch-, Bleich- und Reinigungsflotten vor. Ein wäßrig-organisches Milieu kann bei Anwendungen zur Desinfektion sowie bei technischen Oxidationsprozessen zweckmäßig sein.

- 5 Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann zwischen etwa 4 und 13 liegen, vorzugsweise wird aber im alkalischen Bereich, meist bei pH 8 bis 11, gearbeitet, da in diesem Bereich sowohl die in situ-Bildung der organischen Persäure gut abläuft als auch die Stabilität der Perverbindungen  
10 befriedigend ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche eine anorganische Persauerstoffverbindung und einen Aktivator aus der Reihe der erfindungsgemäß verwendbaren  
15 und vorstehend beschriebenen N-acylierten Pyroglutaminsäuren der Formel (I), (II) oder (III) enthalten.

In den Mitteln können ein oder mehrere anorganische Persauerstoffverbindungen sowie ein oder mehrere  
20 Aktivatoren, darunter mindestens ein erfindungsgemäßer und bei Bedarf auch handelsübliche oder andere vorbekannte Aktivatoren enthalten sein.

Erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren und anorganische Persauerstoffverbindungen können mit allen üblichen  
25 Bestandteilen von Wasch- und Bleichmitteln kombiniert werden, um zu Wasch- und Bleichmitteln zu gelangen, welche zur Textilbehandlung im Nieder- und Mitteltemperaturbereich, aber auch zur Kochwäsche geeignet sind.

30 Hauptbestandteile solcher Wasch- und Bleichmittel sind, neben den erwähnten Perverbindungen und Aktivatoren, Gerüstsubstanz (Builder) und Tenside. Unter den Buildern sind insbesondere Natriumaluminumsilikate (Zeolithe),

kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, komplexierende Aminocarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, mehrwertige Hydroxycarbonsäuren sowie Polycarbonsäuren und Salze der genannten Säuren zu nennen. Unter den Tensiden 5 sind insbesondere nichtionische Tenside, wie Fettalkohol- und Alkylphenol-polyethylenglykolether sowie langkettige Alkylglykoside, und anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate und Sulfate von Fettalkoholen und Polyethylenglykolmonoethern, hervorzuheben. Weitere Stoffe 10 der Wasch- und Bleichmittel sind Elektrolyte, pH-regulierende Stoffe, Stabilisatoren, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Avivagemittel. Die in derartigen Mitteln zu verwendenden Stoffe und Einsatzmengen sind dem Fachmann bekannt - eine 15 Übersicht nebst Literatur vermittelt H.G. Hauthal in "Chemie in unserer Zeit" 26 (1992) Nr.6, 293-303).

Üblicherweise setzen sich erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel etwa wie folgt zusammen:

20	5 bis 30 Gew.-%,	vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
25	5 bis 60 Gew.-%,	vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe Natriumaluminumsilikate, kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, und deren Mischungen,
30	0 bis 20 Gew.-%,	vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Gerüstsubstanzen aus der Gruppe komplexierender Aminocarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, Polycarbonsäuren oder deren Salze sowie deren Mischungen,
35	2 bis 35 Gew.-%,	vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% anorganische Persauerstoffverbindungen

- aus der Gruppe Natriumperborate und  
Natriumpercarbonat,  
0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%  
erfindungsgemäß zu verwendende  
5 N-acylierte  
Pyroglutaminsäurederivate als  
Aktivatoren  
ad 100 %                übliche Hilfsstoffe und Wasser
- Reine Bleichmittel, wie sie als Zusatzmittel für  
10 bleichmittelfreie Waschmittel zur Anwendung gelangen  
können, setzen sich im allgemeinen wie folgt zusammen:
- 5 bis 50 Gew.-%,      insbesondere 15 bis 35 Gew.-%,  
anorganische Persauerstoffverbindungen,  
15 insbesondere Na-perborat-monohydrat  
oder - tetrahydraz oder/und  
Natriumpercarbonat,  
2 bis 50 Gew.-%,      insbesondere 5 bis 25 Gew.-%  
erfindungsgemäß zu verwendende  
N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate  
20 als Aktivatoren,  
0 bis 5 Gew.-%        Peroxidstabilisatoren, wie  
Wasserglas und Komplexbildner,  
0 bis 40 Gew.-%        pH-regulierende Mittel  
ad 100 Gew.-%        andere übliche Hilfsstoffe.
- 25 Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen  
Tenside, Builder, Persauerstoffverbindungen und  
erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren; Scheuermittel  
enthalten zusätzlich abrasiv wirkende Bestandteile.
- Erfindungsgemäße Desinfektionsmittel basieren im  
30 allgemeinen auf einer Kombination aus anorganischen  
Perverbindungen und erfindungsgemäß zu verwendende  
Aktivatoren sowie Hilfsstoffen aus der Reihe der  
Stabilisatoren, Tenside, pH-regulierenden Stoffe und,  
sofern erwünscht, organischen Lösungsmitteln und anderen

mikrobiotiden Stoffen als die aus den Aktivatoren und Perverbindungen entstehenden Persäuren.

**Beispiel 1**

5 Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl] (I)  
280 g (2,2 Mol) L-Pyroglutaminsäure und 568 g (5,6 Mol) Essigsäureanhydrid wurden 4 h unter Rückfluß gerührt. Überschüssiges Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, der verbliebene Rückstand mit 300 ml H<sub>2</sub>O versetzt  
10 und intensiv gerührt. Nach Filtration und Trocknung wurden 79 g als farbloser Feststoff erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

15 **Beispiel 2**

N-Acetyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure  
77,6 g (0,6 Mol) DL-Pyroglutaminsäure und 121,6 g (1,2 Mol) Triethylamin wurden in 800 ml Acetonitril vorgelegt und unter Röhren bei Eisbadtemperatur eine Lösung aus 67,2 g  
20 (0,6 Mol) Acetylchlorid in 400 ml Acetonitril innerhalb von 15 min zugetropft. Anschließend ließ man 1 h bei Raumtemperatur röhren, filtrierte die Reaktionsmischung, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in 2 l H<sub>2</sub>O auf und stellte mit KOH-Lösung auf  
25 einen pH-Wert von 6. Es wurde mit Essigester gewaschen und der pH-Wert der wäßrigen Lösung auf 2 eingestellt. Nachfolgende Extraktion mit Essigester und Trocknung der organischen Phase (MgSO<sub>4</sub>) ergaben nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation 20 g als farbloses  
30 Öl. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

**Beispiel 3**

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure

19,4 g (0,15 Mol) L-Pyroglutaminsäure wurden mit 30,4 g (0,3 Mol) Triethylamin in 100 ml Acetonitril vorgelegt und  
5 innerhalb von 20 Minuten 26,5 g (0,15 Mol) Nonanoylchlorid bei 20 °C zugetropft. Anschließend ließ man 4 h bei 50 °C röhren, filtrierte die Reaktionsmischung, entfernte das Lösungsmittel des Filtrats im Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in H<sub>2</sub>O auf und stellte die schwach saure Lösung  
10 mit Kaliumhydroxid neutral. Die wäßrige Phase wurde mit Essigester gewaschen, auf einen pH-Wert von 2 gestellt, mit Essigester extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden  
15 26,3 g als farblosen Feststoff erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

**Beispiel 4**

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure-natriumsalz

20 Das gemäß Beispiel 3 hergestellte Produkt wurde in 100 ml Ethanol gelöst, die Lösung mit zur Carbonsäure äquivalenter Menge ethanolischer NaOH (1-molar) versetzt; anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt.

**25 Beispiel 5**

Persäurebildung aus Aktivatoren gemäß Beispiel 1 bis 4 und deren Stabilität:

Zu jeweils 1 Liter Wasser, auf 40 °C temperiert, wurden  
30 8 g eines bleichmittelfreien zeolithhaltigen Waschmittel-Turmpulver, 1,5 g Natriumperborat-monohydrat (Pbmh) und 0,5 g Aktivator zugegeben. In bestimmten Zeitabständen

- wurden 100 ml-Proben entnommen, diese sofort auf ein Gemisch aus 250 g Eis und 15 ml Eisessig gegeben und anschließend nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert.
- 5 Unter den angegebenen Bedingungen wurden nur die *in situ* gebildeten Persäuren erfaßt. Die Ergebnisse - Gehalt Äquivalente Persäure in Zeitabhängigkeit - folgen aus Tabelle 1.

10 Tabelle 1: Persäurebildung und -stabilität

Aktivator gemäß Beispiel	1	2	3	4
Zeit (Min)	Persäure - Äquivalente (gemessen)			
2	1,23	0,17	0,15	0,25
10	0,76	0,54	0,42	0,52
20	0,46	0,59	0,57	0,58
30	0,21	0,53	0,59	0,56
40		0,50	0,59	0,52
50		0,45	0,55	0,46

- Aus dem Verlauf der Persäurebildung und deren Abbau ist erkennbar, daß der Aktivator gemäß Beispiel 1 unter den Testbedingungen gut löslich ist und nach kurzer Zeit etwa 15 62 % der theoretisch möglichen Persäuremenge verfügbar ist. Die Aktivatoren der Beispiele 2 bis 4 zeigen eine höhere Stabilität der gebildeten Persäure. Die Persäurebildung wird durch Verwendung eines Aktivators in der Salzform gegenüber demjenigen in der Säureform beschleunigt.

**Beispiel 6**

Bleichleistung der Aktivatoren an Geweben (Baumwolle; WFK-Tomatenketchup) mit Testanschmutzungen in einem Laborwaschgerät bei 40 °C.

- 5 Die Prüfung erfolgt im Launderometer (Typ Atlas) unter Verwendung eines bleichmittel- und aktivatorfreien handelsüblichen Waschmittels aus dem US-Markt (TIDE-Ultra®).

Waschflotte:	200 ml
10 Wasserhärte:	5 °d
Temperatur:	40 °C
Spülen:	Leitungswasser 3*30 s
Flottenverhältnis:	1 : 20 Ca:Mg = 2,7 : 1
Waschzeit:	15 Min.

- 15 Die Einsatzmengen (g pro Waschflotte) sowie Testergebnisse folgen aus der Tabelle 2. Die Bestimmung der Remissionszunahme erfolgte bei 460 nm (Datacolor Elrepho 2000, Xenonlampe, UV-Sperrfilter 420 nm, BaSO<sub>4</sub> als Standard (100 %)).

Tabelle 2:

Test-Nr.	a	b	c	d	e	f	g
<b>Zusammensetzung:</b>							
Waschmittel	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Pbmh	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Aktivator aus Beispiel 1	0,015	0,023					
Aktivator aus Beispiel 2			0,015	0,037			
Aktivator aus Beispiel 4					0,015	0,019	
Aktivator TAED (zum Vergleich)							0,016
<b>Testanschmutzung:</b>							
Tomatenketchup							
8 Remissions-zunahme	19,0	20,9	16,2	16,6	16,4	17,1	17,6

**Beispiel 7**

Die Bleichwirkung des Aktivators gemäß Beispiel 4 wurde an sechs Testanschmutzungen auf Baumwolle (Bandy-black-Lehm; WFK-BW: Tee, Curry, Rotwein, Kaffee, Tomatenketchup) im 5 Vergleich zu TAED im Launderometer (Atlas) getestet.

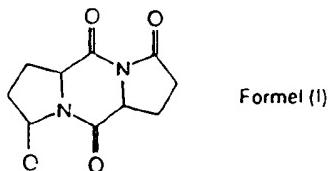
	Temperatur:	60 °C
	Zugabemengen: Waschmittel *)	3,8 g/l
	Pbmh	0,71 g/l
	Aktivator	0,24 g/l
10	Flottenverhältnis:	1 : 20
	Waschflotte:	200 ml
	Waschzeit:	15 Min. (Laborwaschgerät)
	Wasserhärte:	14 °d
	Spülen:	3 x 30 s
15	Die aus sechs Testanschmutzungen ermittelte (arithmetisches Mittel) Bleichwirkung, angegeben als % Remissionszunahme (Meßbedingungen analog Beispiel 6), betrug	
	Aktivator 4:	18,1 %
	TAED:	18,2 %

	*	Waschmittelbestandteile in g/l Flotte
		Alkylbenzolsulfonate 0,52
		Fettalkoholethoxylate 0,35
		Seife 0,10
25		Zeolith A 1,52
		Polycarboxylate 0,18
		Soda 0,76
		Na- und Mg-silikate 0,24
		CMC 0,06
30		Hilfsstoffe (insgesamt) 0,07

## Patentansprüche

1. Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten  
der Formel (I)

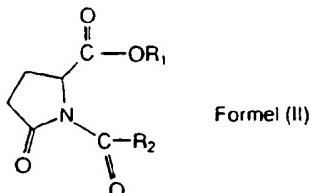
5



10

oder allgemeinen Formel (II)

10



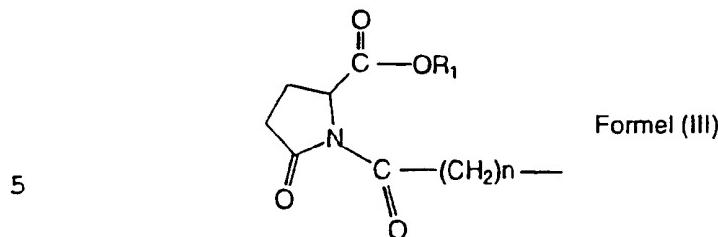
worin bedeuten:

15 R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

20 R<sup>2</sup> linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann, oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Carboxy, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> oder -NO<sub>2</sub> sein können,

30

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

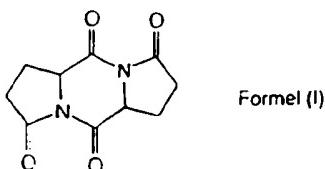


wobei R<sup>1</sup> die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

- 10        als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und Desinfektionsflotten.
- 15        2. Verwendung nach Anspruch 1,  
             dadurch gekennzeichnet,  
             daß zur Aktivierung die Verbindung der Formel (I), also Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], eingesetzt wird.
- 20        3. Verwendung nach Anspruch 1,  
             dadurch gekennzeichnet,  
             daß zur Aktivierung N-Acetyl-pyroglutaminsäure oder N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder ein Alkalisalz der genannten Säuren eingesetzt wird.
- 25        4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
             dadurch gekennzeichnet,  
             daß als Persauerstoffverbindung Wasserstoffperoxid, ein Perborat oder Percarbonat eingesetzt wird.
- 30        5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
             dadurch gekennzeichnet,  
             daß zur Aktivierung von 1 Mol Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator eingesetzt wird.

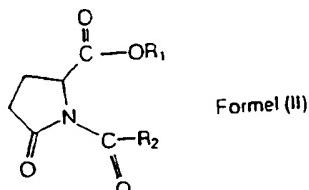
6. Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel,  
enthaltend eine anorganische Persauerstoffverbindung  
und einen Aktivator,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß es als Aktivator ein N-acetyliertes  
Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I)

10



15

oder allgemeinen Formel (II)



20

worin bedeuten:

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

R<sup>2</sup> linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy,

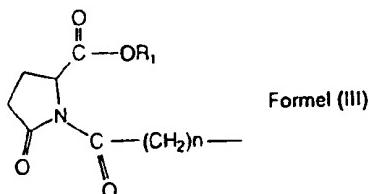
25

-N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann, oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Carboxy, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> oder -NO<sub>2</sub> sein können,

30

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

5



wobei R<sup>1</sup> die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

10      enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es als Aktivator Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl]  
enthält.

15 8. Mittel nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es als Aktivator N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder  
ein Alkalisalz der Säure enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8,  
20      dadurch gekennzeichnet,  
daß es als anorganische Persauerstoffverbindung ein  
Perborat oder Percarbonat enthält und pro Mol  
Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator.

10. N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure und deren Alkalisalze.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 94/02569**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 427 224 (KAO CORPORATION) 15 May 1991 see page 2, line 33 - page 3, line 26 see page 5, line 33 see page 6, line 22 - line 35 ---	1,3-6,8, 9
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol.74, no.10, 24 May 1952, WASHINGTON, DC US pages 2859 - 2864 J. A. KING ET. AL. 'The Reaction of Glutamic Acid with Acetic Anhydride and Pyridine' cited in the application * page 2859, formula V * * page 2861, formula IX * ---	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

7 November 1994

Date of mailing of the international search report

28.11.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 94/02569

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 399 584 (UNILEVER NV) 28 November 1990 see page 4, line 11 - line 20 see page 4, line 32, right-hand side of the formula ---	1,3-6,8, 9
X	EP,A,0 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27 March 1985 see page 6, line 30 see page 7, line 2 - line 3 ----	10
1		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/EP 94/02569**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0427224	15-05-91	CA-A-	2029433	09-05-91
		US-A-	5220051	15-06-93
		JP-A-	3246263	01-11-91
EP-A-0399584	28-11-90	AU-B-	616356	24-10-91
		AU-A-	5483990	15-11-90
		JP-A-	3017197	25-01-91
		US-A-	5106528	21-04-92
EP-A-0135444	27-03-85	FR-A-	2551751	15-03-85
		JP-A-	60149559	07-08-85

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02569

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 427 224 (KAO CORPORATION) 15. Mai 1991 siehe Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 26 siehe Seite 5, Zeile 33 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 35 ---	1,3-6,8, 9
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd.74, Nr.10, 24. Mai 1952, WASHINGTON, DC US Seiten 2859 - 2864 J. A. KING ET. AL. 'The Reaction of Glutamic Acid with Acetic Anhydride and Pyridine' in der Anmeldung erwähnt * page 2859, formula V * * page 2861, formula IX * ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfahrung zugrundeholenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfahrung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderner Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfahrung kann nicht als auf erfunderner Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

• 1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. November 1994	28.11.94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Ketterer, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Liste:  Aktenzettel

PCT/EP 94/02569

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 399 584 (UNILEVER NV) 28. November 1990 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 32, Formel ganz rechts ---	1,3-6,8, 9
X	EP,A,O 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27. März 1985 siehe Seite 6, Zeile 30 siehe Seite 7, Zeile 2 - Zeile 3 -----	10

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In Donaues Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0427224	15-05-91	CA-A-	2029433	09-05-91
		US-A-	5220051	15-06-93
		JP-A-	3246263	01-11-91
EP-A-0399584	28-11-90	AU-B-	616356	24-10-91
		AU-A-	5483990	15-11-90
		JP-A-	3017197	25-01-91
		US-A-	5106528	21-04-92
EP-A-0135444	27-03-85	FR-A-	2551751	15-03-85
		JP-A-	60149559	07-08-85

